

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-227484

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月12日

H 01 L 31/04  
21/2057733-5F  
7739-5F

審査請求 有 発明の数 2 (全 7 頁)

⑯ 発明の名称 光電変換半導体装置作製方法

⑰ 特 願 昭59-84265

⑱ 出 願 昭59(1984)4月26日

⑲ 発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社 半導体エネルギー研究所 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光電変換半導体装置作製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 絶縁表面を有する基板上に金属の第1の電極または該金属と該金属上の透光性導電膜とよりなる第1の電極と、該電極上に密接して光照射により光起電力を発生させる非単結晶半導体を形成し、該半導体を500nm以下の波長の光により光アニールを行う工程と、該半導体上に密接した透光性導電膜による第2の電極を形成する工程とを有することを特徴とする光電変換半導体装置作製方法。

2. 絶縁表面を有する基板上に第1の導電膜を金属被膜または金属被膜と該金属被膜上の透光性導電膜により形成する工程と、前記第1の導電膜にレーザ光を照射して第1の開導を形成し、前記第1の導電膜を複数の所定の形状に分割して複数の第1の電極を形成する工程と、該電極および前記開導上に光照射により

光起電力を発生させる非単結晶半導体を形成する工程と、該半導体にレーザ光を照射して第2の開導または開孔を形成する工程と、該第2の開導を形成する前又は後工程において500nm以下の波長の強光を照射する工程と、前記半導体および上記第2の開導上に透光性導電膜の第2の電極を形成する工程と、該工程後、第2の導電膜および前記半導体にレーザ光を照射して第3の開導を前記第2の導電膜および半導体に形成することにより複数の第2の電極を形成することとを特徴とする光電変換半導体装置作製方法。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、光アニールが施されることにより非単結晶半導体の表面またはその近傍に結晶化が促進された領域を形成することを特徴とする光電変換半導体装置作製方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、光照射により光起電力を発生する接合を少なくとも一つ有するアモルファス半導

体を含む非単結晶半導体を、可曲性を有し絶縁表面を有する基板に設けた光電変換素子（単に素子という）を複数個電氣的に直列接続した、高い電圧の発生の可能な光電変換装置に関する。

本発明は光照射面側のごく近傍の非単結晶半導体に対し、500nm以下の波長の強光を照射してPまたはN型半導体層およびそれに近接したI型半導体層の結晶化を促し、ひいてはここでの光吸収の減少（吸収損失の低減化）を図る。またPI接合またはNI接合界面近傍での再結合中心の密度を少なくするため、この接合界面は電氣的に接合を有するもモホロジー的には同一結晶性を有せしめた。

本発明においては、逆にI層内部に水素またはハロゲン元素が添加されたアモルファスまたは低度の結晶性を有する非単結晶半導体であって、ここでは逆に光吸収を多くして光電変換を行わしめたものである。

特に本発明は、光照射面側に対しその紫外光のフィルタになりやすい透光性導電膜の電極を形成する以前の工程において、その光吸収が大きい500

nm以下一般には300～450nmの強光を照射し、表面の近傍(1000 Å以下)の結晶化を促進させるいわゆる光アニールを行った。

本発明は、この光アニールにより、同時に伴う電気伝導度の増加が多結晶化構造にあってアイソレーションの妨げになってはならない。このため本発明方法においてはこの光アニールの後、第2の電極用透光性導電膜を形成し、その後、この導電膜およびその下の非単結晶半導体とをレーザー光（Qスイッチ）がかけられたYAGレーザー光により「同時」に除去したものである。その結果、レーザーアニールにより得られた多結晶化領域をも同時に除去してしまうため、各セル間のアイソレーションを何等の余分の工程を伴わずに完了させることができ、本発明の所望の光電変換装置を作ることができるという特徴を有する。

本発明は、可曲性（フレキシブル）の金属箔を母材として有し、この箔上に耐熱性有機樹脂膜または絶縁膜を0.1～3μmの厚さにコートした絶縁性表面を有する耐熱性可曲性基板シート（以下

単に基板という）を用いたものである。

この発明は、複数の素子間の連結に必要な面積を従来のマスク合わせ方式の1/10～1/100にするため、マスクレス・プロセスであってレーザー・スクライプ方式（以下LSという）を用いたことを特徴としている。

本発明においては、レーザー光を被加工面に照射し、このレーザー光の熱を用いたLSまたは熱と同時に雰囲気気体または液体との化学反応を併用したLCSC（レーザー・ケミカル・スクライプ）とを総称してレーザー・スクライプ（LS）という。

本発明の装置における素子の配置、大きさ、形状は設計仕様によって決められる。しかし本発明の内容を簡単にするため、以下の詳細な説明においては、第1の素子の下側（基板側）の第1の電極と、その右隣りに配置した第2の素子の第2の電極（半導体と即ち基板から離れた側）とを電氣的に直列接続させた場合のパターンを基として記す。

そしてこの規定された位置にLS用のレーザー光例

えば波長1.06μmまたは0.53μmのYAGレーザー（焦点距離40mm、レーザー径25μm）を照射させる。

さらにそれを0.05～5mm/分例えば1mm/分の操作速度で移動せしめ、前工程と従属関係の関係を作製せしめる。

本発明は基板が透光性のガラスである場合、本発明の光アニールを行わんとした場合このガラス基板が紫外光を吸収してしまうためフォトン数の多い光吸収面側の半導体に対し多結晶化を促すことができない。

本発明はかかる工程の複雑さを排除し、非透光性基板上に半導体を形成し、その上面の光照射に対し紫外光アニールを行ったもので、製造工程を増加させることなしに歩留りを従来の約60%より87%にまで高めることができるという画期的な光電変換装置の作製方法を提供することにある。

以下に図面に従って本発明の詳細を示す。

第1図は本発明の製造工程を示す縦断面図である。

図面において、絶縁表面処理がなされた金属箔

の可塑性基板(6) 例えば10~200  $\mu$ 一般には20~50  $\mu$ の厚さのステンレス箔にポリイミド樹脂(7)を0.1~3  $\mu$ 一般的には約1.5  $\mu$ の厚さに形成された基板(1)であって、長さ(図面では左右方向)60cm、巾20cmを用いた。さらにこの上面に全面にわたって第1の導電膜(2)を形成させた。即ちクロムまたはクロムを主成分とする金属膜(25)を0.1~0.5  $\mu$ の厚さにスパッタ法、特にマグネトロンDCスパッタ法により形成させた。特性の向上には光学的に反射率の高い反射性金属のクロム中に銅または銀が1~50重量%添加された昇華性(レーザー光に対し)金属を用いると、LSに際して残存物が残らず好ましかった。さらに、かかるCu-Cr(クロム銅合金)、Cu-Ag(クロム銀合金)はクロム単体材料よりも500~700nmの波長領域での反射光が約10%も大きく、裏面での反射を用いる場合光閉じ込め装置に特に有効であった。

さらに、この金属(25)上に透光性導電膜として希土等のハロゲン元素が添加された酸化スズを主成分とする透光性導電膜またはITO(酸化スズ・

インジウム)(15)(50~2000Å代表的には500~1500Å)をスパッタ法、スプレー法により形成させて、第1の導電膜とした。

この第1の導電膜は、金属(25)のみでもよいが、金属が後工程において半導体中に逆拡散してしまうことを防ぐため、酸化スズ(13)のブロッキング層はきわめて有効であった。さらにこの酸化スズはその上面のP型半導体層と、またITOはその上面のN型半導体層とのオーミック接触性に優れており、加えて入射光のうちの長波長光の裏面電極(第1の電極)での反射による実質的な光路長を大きくする時の反射効果を向上させるためにもきわめて有効であった。

この後、この基板の上側より、YAGレーザー加工機(日本電気製)により出力0.3~3W(焦点距離40mm)を加え、スポット径20~70  $\mu$ 代表的には40  $\mu$ をマイクロコンピュータにより制御して、上方よりレーザー光を照射し、その走査によりスクライブライン用の第1の開溝(13)を形成させ、各素子間領域(31)、(11)に第1の電極(37)を作製し

た。

LSにより形成された開溝(13)は、巾約50  $\mu$ 長さ20cmであり、深さはそれぞれ第1の電極を構成させるために完全に切断分離した。

かくして第1の素子(31)および第2の素子(11)を構成する領域の巾は5~40mm例えば15mmとして形成させた。

この後、この上面にプラズマCVD法、フォトリソ法またはLPCVD法により光照射により光起電力を発生する非単結晶半導体即ちPNまたはPIN接合を有する水素またはハロゲン元素が添加された非単結晶半導体層(3)を0.3~1.0  $\mu$ 代表的には0.7  $\mu$ の厚さに形成させた。

その代表例はP型( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ,  $0 < x < 1$ )半導体(約300 Å)(42) - i型アモルファスまたはセミアモルファスのシリコン半導体(約0.7  $\mu$ )(43) - N型の微結晶(約200 Å)を有する半導体(44)よりなる一つのPIN接合を有する非単結晶半導体、またはN型微結晶硅素(約300 Å)半導体 - i型半導体 - P型微結晶化Si半導体 - P型 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (約

50 Å  $x = 0.2 \sim 0.3$ )半導体である。

かかる非単結晶半導体(3)を全面にわたって均一の膜厚で形成させた。

さらに第1図(B)に示されるごとく、第1の開溝(13)の左方向側(第1の素子側)にわたって第2の開溝(18)を第2のLS工程により形成させた。

この図面では第1および第2の開溝(13)、(14)の中心間を50  $\mu$ ずらしている。

かくして第2の開溝(18)は第1の電極の側面(8)、(9)を露出させた。

さらに本発明は、第1の電極(37)の透光性導電膜(15)さらに金属膜(5)の表面のみを露出させてもよいが、製造歩留りの向上のためにはレーザー光が0.1~1W例えば0.8Wでは多少強すぎ、この第1の電極(37)の深さ方向のすべてを除去してしまう。その結果、側面(8)(側面のみまたは側面と上面の端部)に第1図(C)で第2の電極(38)とのコネクタ(30)が密着してもその接触抵抗が一層に酸化物・酸化物コネクタ(酸化スズ-ITOコネクタ)となりその界面に絶縁物バリアが形成

されないため、特に増大する等の異常がなく、実用上何等問題はなかった。

第1図において、さらにこの上面に第1図(C)に示されるごとく、裏面の第2の導電膜(5)およびコネクタ(30)を形成した。

さらに本発明方法における300nm以下の波長(一般には200~450nm)を発光する光アニール装置の概要およびその方法を第2図に従って示す。

被照射基板(60)は第1図(B)に示す。

透光性電極を形成する前の構造をこの第2図の光アニール装置における対象基板として用いた。

光源は棒状の超高圧水銀灯、出力500W以上(発光波長200nm~650nm)を用いた。特にここでは東芝製超高真空水銀灯(KHM-50、出力5KW)を用いた。即ち電源(50)は一次電圧AC200V、30Aおよび二次電圧(S2)AC4200V、1.1~1.6Aとした。さらに水銀灯の発熱を抑さえるため、および基板の発熱による熱アニールの発生を防ぐため、水銀灯の外側を水冷(S19、S1')より供給した。

水銀灯(54)は300~450nmの短波長光を発生

すると同時に、長波長の500nm以上の波長の光をフィルタ(59)にてカットし石英レンズ(55)にて集光した。

この水銀灯は長さ20cmの棒状を有し、レンズもシリンドリカルレンズを用いた。さらにシャッタ(56)を十分集光する前またはレンズと水銀灯との間に配設した。

かくして集光された線状紫外光は巾100μ~2mmを有し、長さ18cmを有していた。そのエネルギー密度は約5KW/cm<sup>2</sup>(巾1mmの場合)となった。

この照射光(57)を被照射面に集光し焦点を合わせXテーブル(61)上に一定速度の移動をさせた。

かくすると、300~450nmを中心とする紫外光は非単結晶半導体中には1000Å以下の深さで殆ど吸収されてしまい、この表面よりごく薄い領域を結晶化させることができた。加えてこの本発明方法のアニールは光アニールのため、既に含有する水素またはハロゲン元素を脱気することがない。加えて結晶性を光アニールにより促進するため、

光学的E<sub>g</sub>を小さくすることなく、かつ結晶化によりその光吸収係数を小さくすることができるという二重の特長を有していた。

しかしこのことは活性領域であるI層の内部で光吸収が大きい即ちアモルファスまたは低度の結晶性を有する状態(34)に保持し、いわゆる多結晶化してはならない。逆にPまたはN型またはそれに加えてその近傍のI層を選択的に光吸収係数を少なくし、加えて接合界面での再結合中心の密度を少なくさせるために接合界面で結晶的に連続して多結晶化(33)をさせることが重要である。このことより短波長光での半導体表面近傍のみの選択的光アニールが重要であることが判明された。

この後、第3のLSにより切断分離をして複数の第2の電極(39)、(38)をアイソレーションして形成し、第3の開溝(20)を得た。

この第2の導電膜(4)は透光性導電酸化物(CTF)(45)を用いた。その厚さは300~1500Åに形成させた。

このCTFとして、ここではN型半導体と良好な

オーミック接触をするITO(酸化インジウム酸化スズを主成分とする混合物)(45)を形成した。このCTFとして酸化インジウムを主成分として形成させることも可能であった。この結果、半導体に密接して第2の電極(38)、(39)を有せしめた。このCTFとしてクロム-珪素化合物等の非酸化物導電膜よりなる透光性導電膜を用いてもよい。

これらは電子ビーム蒸着法またはスパッタ法、フォトリソ法、フォトリソ法を含むCVD法を用い、半導体層を劣化させないため、250℃以下の温度で形成させた。

さらにこの第3の開溝の深さを単に第2の電極のみを除去するのみでなくその下の半導体層(3)を多結晶化層(33)を含め同時に除去し第1の電極をもその一部に露呈せしめることにより、開溝形成の際のLSの照射強度(パワー密度)のパラッキにより、第2の電極の一部が残存して、電気的に2つの素子が分離できなくなることを防いだ。

このレーザー光は半導体特に第2の電極の下面に密接する非単結晶半導体(31)特に多結晶化の高い

電気伝導度を有する半導体層(33)をえぐり出し除去し、またこのレーザが照射された領域の非晶結晶半導体に対してこのLSと同時に結晶化を図り、2つの電極(38)、(39)間の絶縁性を完全にした。

このため、半導体の下側の第1の電極のCTFをITOより耐熱性に優れた酸化スズを主成分とすると、この第1の電極を残しレーザ光の熱エネルギーを吸収しやすい半導体を第2の電極用材料とともに選択的に除去せしめて第2の開溝を容易に形成させることができた。

さらに製造歩留りのためにリークが $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}$ ある不良装置(全体の5~10%有する)に関しては、この後、荒酸1:硝酸3:酢酸5を水でさらに5~10倍希釈して表面部のみを軽くエッチングして、開溝部の珪素、低酸化物を化学的に50~200 Åの深さにインジウム等の金属不純物とともに除去することはリークの低減に有効であった。

かくして第1図(C)に示されるごとく、複数の素子(31)、(11)を連結部(4)で直列接続する光電

変換装置を作ることができた。

第1図(D)はさらに本発明を光電変換装置として完成せんとしたものである。即ちパッシベーション膜としてプラズマ処理またはフォトリソ法により変性膜(21)を500~2000 Åの厚さに均一に形成させ、各素子間のリーク電流の侵入等の改善による発生をさらに防いだ。

さらに外部引出し端子(23)を周辺部に設けた。

斯くして照射光(10)に対しこの実施例のごとき基板(60cm×20cm)において、各素子を巾14.35mm×192mmの矩板上に設け、さらに連結部の巾150外部引出し電極部の巾10mm、周辺部4mmにより、実質的に580mm×192mm内に40段を有し、有効面積(192mm×14.35mm)40段1102cm<sup>2</sup>(即ち91.8%)を得ることができた。

その結果、セグメントが11.3% (1.05cm<sup>2</sup>)の変換効率を有する場合、パネルにて6.5% (理論的には9.1%になるが、40段直列連結の抵抗により実効変換効率が低下した(AH1(100mW/cm<sup>2</sup>))にて、68.4Wの出力電力を有せしめることができ

た。

またさらにこのパネル例えば40cm×40cmまたは60cm×20cmを3枚または4枚直列にアルミナシンの固い枠内またカーボン・ブラックによる可塑性枠内に組み合わせることによりパッケージさせ、120cm×40cmのNEBO規格の大電力用のパネルを設けることが可能である。

またこのNEBO規格のパネル用にはシーフレックスによりガラス基板の裏面(照射面の反対側)に本発明の光電変換装置の上面をはりあわせて、風圧、雨等に対し機械強度の増加を図ることも有効である。

さらに本発明を以下に実施例を記してその詳細を補充する。

#### 実施例1

第1図の図面に従ってこの実施例を示す。

即ち絶縁性被膜を有する金属箔基板(1)として約50μの厚さのステンレス箔の裏面にポリイミド樹脂をPI3を用いて1.5μの厚さにコートした基板長さ60cm、巾20cmを用いた。

さらにその上の銅を1.0~10重量%例えば2.5重量%添加してクロムをマグネトロンスパッタ法により0.1~0.2 Åの厚さに形成し、さらにその上面にSnO<sub>2</sub>を1050 Åの厚さにスパッタ法により作製した。

次にこの後、第1の開溝をスポット径50μ、出力0.5WのYAGレーザをマイクロコンピュータにより制御して0.3~3μ/分(平均3μ/分)の走査速度にて作製した。

素子領域(31)、(11)は15mm巾とした。

この後公知のPCVD法、フォトリソ法またはフォトリソ・プラズマCVD法により第1図に示したPIN接合を1つ有する非晶結晶半導体を作製した。

その全厚さは約0.7μであった。

かかる後、第1の開溝をテレビにてモニターし、そこから50μ第1の素子(31)側にシフトさせ、スポット径50μ、平均出力0.5W、室温、周波数3KHz、操作スピード50cm/分にてLSにより第2の開溝(14)を作製した。

この後、第2図の装置を用いて光エネルギー処理

をP型半導体層に押し付けた。するとこの微結晶化したP型半導体層およびその下のI型半導体層(45)の領域(33)が多結晶化領域として構成せしめ、さらにこの領域(33)の下側のI型半導体(34)をアモルファスまたは低度の微結晶の水素を含む結晶半導体として変質することができた。

結晶半導体(33)は約800 Åの厚さであり、これに光アニールをテーブルの連続移動速度を可変するまたは繰り返し照射を施すことにより深くもまた浅くもすることが可能になった。

かくして得られた半導体を1/10HF中に浸漬して表面の絶縁酸化物を除去し、さらにこの全体をCTFであるITOをスパッタ法により平均膜厚700Åに作製して、第2の導電膜(5)およびコネクタ(30)を構成せしめた。

さらに第3の開溝(20)を同様にLSにより第2の開溝(14)より50μmのわたり深さに第1の素子(31)側にシフトして形成させ第1図(C)を得た。

この時第3の開溝の深さは図面に示すごとく、その底部は第1の電極の表面にまで至っていた。

ート処理をした大きさ20cm×60cmを用いた。さらに一つの電卓用光電変換装置を5cm×1cmとして複数個同一基板上に作製した。ここでは素子形状を9mm×9mm5段連続アレーとした。

第1の電極は反射性金属のクロム・銀(銀1〜10重量% 例えば2.5重量%)合金とした。ITOを同様のスパッタ法で形成し、下側の第2の電極をLSにより形成した。さらにこの上面にNIP接合を有する非単結晶半導体を設け、さらに裏面に水銀灯にて光照射を行い1000Å以下の深さの表面近傍を多結晶化させた。さらに第2の電極をP型半導体上に酸化スズ(1050Å)を用いて作った。その他は実施例1と同様である。

連絡部は100μとし、外部電極とは第1図(A)(B)の左端、右端を外部引き出し電極構造として設けた。

すると250ヶの電卓用装置を一度に作ることもできた。

3.3%の実効変換効率以上を良品として発光灯下500lxでテストをした。

このため、CTFおよび半導体層は完全に除去されていた。

レーザー光は平均出力0.5Wとし、他は第2の開溝の作製と同一条件とした。

かくして第1図(C)を作製した。

第1図(C)の工程の後、パネルの端部をレーザー光出力1Wにて第1の電極、半導体、第2の電極のすべてをガラス層より4mm内側で長方形に走査し、パネルの端との電気的短絡を防止した。

この後、パッシベーション膜(21)をPCVD法またはフォトリソグラビア法により窒化珪素膜を1000Åの厚さに250℃の温度にて作製した。

すると20cm×60cmのパネルに15mm巾の素子を40段作ることができた。

パネルの実効効率としてAM1(100mW/cm<sup>2</sup>)にて6.7%、出力73.8Wを得ることができた。

有効面積は1102cm<sup>2</sup>であり、パネル全体の91.8%を有効に利用することができた。

#### 実施例2

基板としてステンレス箔厚さ30μm上にPIGコ

その結果76%の最終製造歩留りを得ることができた。

これは従来方法においては40〜50%しか得られず、かつ連絡部の必要面積が大きかったことを考えると、きわめて有効なものであった。

その他は実施例1と同様である。

さらにこのシートより切断する場合、10〜15Wの強いパルス光を用いたLSにより自動切断が可能となった。

この実施例においては、上側の光照射側に透光性保護用有機樹脂(22)例えば2P(紫外線照射により硬化する樹脂)を重ね合わせることで、金属層と有機樹脂との間に光電変換装置をはさむ構造とすることができ、可塑性を有し、きわめて安価で大量生産が可能になった。

本発明においては紫外光を水銀灯を用いて行った。しかしこの100〜500nmの波長光をニテシアレーザ、窒素レーザ、アルゴンレーザ等を用いて行うことは有効であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

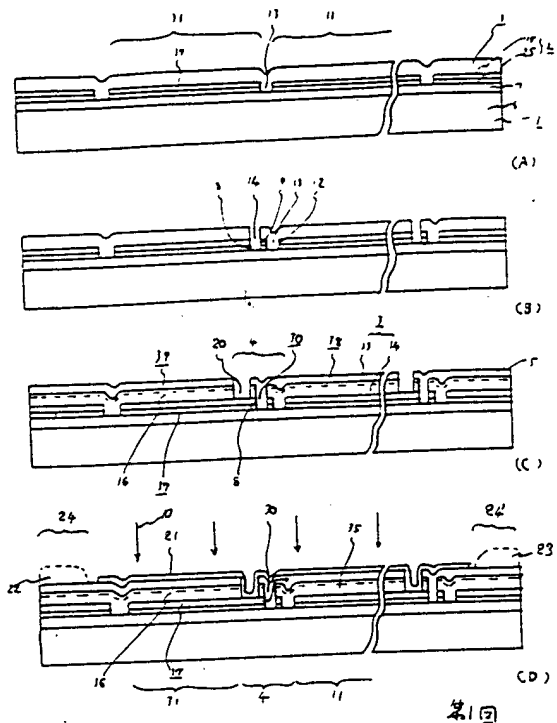
第1図は本発明の光電変換装置の製造工程を示す縦断面図である。

第2図は本発明の光アニールを行う装置の概要を示す。

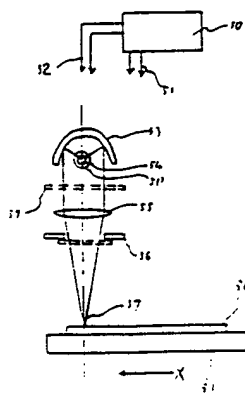
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 隆平



第1図



第2図

(54) OPTICAL PROCESSING OF LIGHT-TRANSMITTING CONDUCTIVE FILM

(11) 60-260393 (A) (43) 23.12.1985 (19) JP

(21) Appl. No. 59-117539 (22) 8.6.1984

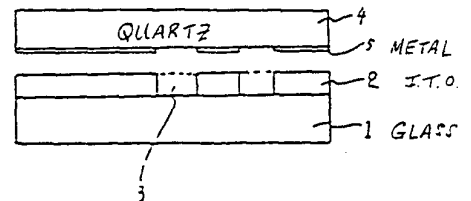
(71) HANDOUTAI ENERUGH KENKYUSHO K.K.

(72) SHIYUNPEI YAMAZAKI(2)

(51) Int. Cl. B41M5/26, G02F1/133

**PURPOSE:** To enable parts of a light-transmitting conductive film to be selectively removed in minute patterns without damaging a base provided as a substrate, by irradiating the film with pulses of laser light with a wavelength of not larger than 400nm through a light-transmitting mask.

**CONSTITUTION:** A body in which a film 5 of a non-sublimable metal or an organic resin not transmitting pulses of laser light with a wavelength of not larger than 400nm is selectively provided on synthetic quartz 4 is used as the light-transmitting mask. The mask is placed on the light-transmitting conductive film 2 provided on a glass base 1 and comprising tin oxide or indium oxide as a main constituent, and the film 2 is irradiated with pulses of laser light with a wavelength of not larger than 400nm through the mask. By this, the irradiated parts of the film 2 on the irradiated side 3 are pulverized, followed by ultrasonic cleaning to produce the minute patterns.



DOC

Laser



## ⑪ 公開特許公報(A) 昭60-260393

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月23日

B 41 M 5/26  
G 02 F 1/133

118

7447-2H  
A-8205-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 透光性導電膜の光加工方法

⑮ 特 願 昭59-117539

⑯ 出 願 昭59(1984)6月8日

⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内

⑱ 発 明 者 永 山 進 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内

⑲ 発 明 者 伊 藤 健 二 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ  
ネルギー研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透光性導電膜の光加工方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上の透光性導電膜の一面に選択的に400nm以下の波長の光を透過させない被膜の形成された透光性マスクを通して前記400nm以下の波長のパルスレーザー光を照射して前記導電膜を選択的に除去することを特徴とした透光性導電膜の光加工方法。
2. 特許請求の範囲第1項において、透光性導電膜は1μ以下の厚さを有する酸化スズまたは酸化インジウムを主成分としたことを特徴とした透光性導電膜の光加工方法。
3. 特許請求の範囲第1項において、400nm以下の波長のレーザー光はエキシマレーザーが用いられたことを特徴とした透光性導電膜の光加工方法。
4. 特許請求の範囲第1項において、パルス光の照射の後、洗浄液にて超音波洗浄を行うこ

とを特徴とした透光性導電膜の光加工方法。

5. 特許請求の範囲第1項において、透光性マスクは石英ガラスに非昇華性金属または有機樹脂膜が透光しない領域に設けられていることを特徴とする透光性導電膜の光加工方法。

## 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は太陽電池、液晶表示パネル等に用いられる透光性導電膜の光による選択加工法に関する。「従来技術」

透光性導電膜の光加工に関しては、レーザー加工技術としてYAGレーザー光(波長1.05μ)が主として用いられている。

この波長によるレーザー加工方法においては、その光学的エネルギーが1.23eVであるため、透光性導電膜(以下CTFという)である一酸化3~4eVの光学的エネルギーバンド巾を有する酸化スズ、酸化インジウム(ITOを含む)に対して十分な光吸収性を有していない。このためレーザー加工の際、Qスイッチパルス光は平均0.5~1W(光径30μ、焦

点距離40nm、パルス周波数3KHz、パルス巾60n 秒の場合)の強い光エネルギーを加えて加工しなければならない。その結果、このレーザー光によりCTFの加工は行い得るが、同時にその下側に設けられた基板例えばガラス基板に対してマイクロクラックを発生させてしまった。

#### 「発明の解決しようとする問題」

このYAG レーザを用いた加工での下地基板の微小クラックは、レーザー光の円周と類似の形状を有し、「鱗」状に作られてしまった。

更に、1~5 μmの微細パターンを多数同一平面に選択的に形成させることがまったく不可能であった。さらに照射後、加工部のCTF材料が十分に微粉末化していないため、CTFのエッチング溶液(弗化水素系溶液)によりエッチングを行わなければならなかった。

#### 「問題を解決するための手段」

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その照射光として、400nm 以下(エネルギー的には3.1eV 以上)の波長のパルスレーザーを照射し、そ

れをこの波長を透光する石英好ましくは合成石英に非昇華性金属または有機被膜を選択的に形成したガラスマスクを透過して照射することにより1~5 μmの微細パターンをレジストを用いることなく選択加工することが可能となった。

#### 「作用」

結果として下地のガラス板に対し何等の損傷なしにCTFの微細パターンの選択除去が可能となり、さらにアルコール、アセトン等の洗浄液による超音波洗浄で十分となった。

#### 「実施例1」

基板として厚さ1.1mmのガラス基板(1)を用いて、この上面に弗素またはアンチモンが添加されている酸化スズのCTF(2)を0.3 μmの厚さに第1図(A)に示す如く形成させた。

かかる被加工面を有する基板に対し、400nm以下の波長の発光用のレーザー光源としてエキシマレーザー(Questec Inc. 製)を用いた。

パルス光はXrfを用いた248nmとした。

マスクは合成石英(4)にニッケル(5)を1500Å

の厚さに選択的に形成したものをを用いた。

パルス巾20n 秒、繰り返し周波数50Hz、平均出力17W/16×20mmとした。これ以上の面積においては、この大きさを繰り返し移動させつつ照射した。

するとこの酸化スズは1つのパルス光の照射で被照射面(3)が完全に白濁化し、CTFが微粉末になった。これをアセトン水溶液にて超音波洗浄(周波数29KHz)を約1~10分し、このCTFを除去した。下地のソーダガラスはまったく損傷を受けていなかった。パターンとして3 μmのパターンをぬくことが可能であった。

#### 「実施例2」

水素または弗素が添加された非単結晶半導体(主成分珪素)(第1図(A)(1)上にITO(酸化スズが5重量%添加された酸化インジウム)(2)を1000Åの厚さに電子ビーム蒸着法によって形成し被加工面とした。

さらにこの面上に第1図(B)に示す如く、マスクを合成石英にポリイミドの有機樹脂(5)を選択的に形成してマスクを配設した。このマスクと基

板とは1~10 μmの間隔をあけた。さらにここを真空下(真空度 $10^{-1}$  torr以下)として400nm以下の波長のパルス光を加えた。波長は351nm(XeF)とした。パルス巾20n 秒、平均出力20W/16×20mmとした。すると被加工面のITOは昇華し下地の半導体は損傷することなく微細パターンを形成せしめ残ったITO間を絶縁化することができた。

かかるパターンは液晶表示装置における電極形成にきわめて好都合であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

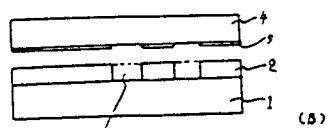
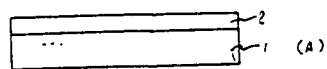
第1図は本発明の作製方法を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 舜平





第 1 図

English Translation of Japanese Patent Laid-Open 60-227484

Published: November 12, 1985

Inventor(s): Shunpei Yamazaki

Translated: December 25 , 1998

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)  
(12) PATENT PUBLICATION OFFICIAL REPORT(A)  
(11) PATENT APPLICATION PUBLICATION NUMBER SHO60-227484  
(43) PUBLICATION: November 12, 1985  
(54) TITLE OF THE INVENTION: METHOD OF MANUFACTURING A  
PHOTOELECTRIC CONVERSION  
SEMICONDUCTOR DEVICE  
(21) APPLICATION NUMBER: 59-84265  
(22) FILING DATE: April 26, 1984  
(72) INVENTOR: Shunpei Yamazaki  
Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.  
21-21, 7-chome, Kitakarasuyama, Setagaya-ku, Tokyo  
(71) APPLICANT: Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.  
21-21, 7-chome, Kitakarasuyama, Setagaya-ku, Tokyo

#### SPECIFICATION

##### 1. TITLE OF THE INVENTION

Method of manufacturing a photoelectric conversion semiconductor device

##### 2. SCOPE OF PATENT CLAIMS

1. A method of manufacturing a photoelectric conversion semiconductor device, characterized by comprising the steps of: forming on a substrate having an insulation surface a first electrode of a metal or a first electrode consisting of said metal and a translucent conductive film on said metal, and a non-single crystal semiconductor which is in close contact with said electrode and generates a photoelectromotive force by the irradiation of light to light-anneal said semiconductor by an intense light having a wavelength of 500 nm or less; and forming a second electrode by a translucent conductive film which is in close contact with said semiconductor.

2. A method of manufacturing a photoelectric conversion semiconductor device, characterized by comprising the steps of: forming a first conductive film on a substrate having an insulation surface by a metal coating or by a metal coating and a translucent conductive film on said metal coating; defining a first open groove in said first conductive film by the irradiation of a laser beam and dividing said first conductive film into a plurality of predetermined shapes to form a plurality of first electrodes; forming a non-single crystal semiconductor which generates a photoelectromotive force on said electrode and said open groove by the irradiation of a light; forming a second open groove or open hole in said semiconductor by the irradiation of a laser beam; irradiating an intense light having a wavelength of 500 nm or less in a process before or after said second open groove forming step; forming a second electrode of a translucent conductive film on said semiconductor and said second open groove; and subsequently forming a third open groove in said second conductive film and said semiconductor by the irradiation of a laser beam to the second conductive film and said semiconductor, thereby forming a plurality of second electrodes.

3. The method of manufacturing a photoelectric conversion semiconductor device as claimed in claim 1 or 2, characterized by further comprising the step of forming a region where crystallization is promoted on or in the vicinity of the surface of the non-single crystal semiconductor by light-annealing.

### 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a photoelectric conversion device which is capable of generating a high voltage in which a plurality of photosensitive conversion elements (also simply called "elements") disposed on a substrate having a flexibility and an insulation surface are electrically connected in series, which comprises a non-single crystal semiconductor including an amorphous semiconductor, which has at least one junction

where a photoelectromotive force can be generated by the irradiation of a light.

According to the present invention, an intense light having a wavelength of 500 nm or less is irradiated to the non-single crystal semiconductor which is in close vicinity of the light irradiated surface side to promote the crystallization of a P- or N- type semiconductor layer and an I-type semiconductor layer close to that layer, thereby reducing a light absorption there (a reduction in absorption loss). Also, in order to reduce the density of the recombination center in the vicinity of a P-I junction or an N-I junction interface, the junction interface provides the same crystallinity in the morphology although it has an electrical junction.

In the present invention, conversely, hydrogen or halogen elements have been added inside of an I-layer in a non-single crystal semiconductor which has amorphous or a low crystallinity, and photoelectric conversion is made by increasing light absorption, conversely.

In particular, according to the present invention, in a process before an electrode of a translucent conductive film which is liable to act as a filter for ultraviolet lights is formed on the light irradiated surface side, there is conducted so-called light annealing where an intense light of 500 nm or less, in general, 300 to 450 nm absorption of which is great in that surface is irradiated on that surface to promote the crystallization of a portion in the vicinity of the surface (1000 Å or less).

In the present invention, the light annealing should not impede isolation in an integrated structure by an increase in electric conductivity which is accompanied by the annealing at the same time. For that reason, in the method according to the present invention, after light annealing has been conducted, a translucent conductive film for a second electrode is formed, and thereafter the conductive film and the non-single crystal semiconductor below that conductive film are removed "at the same time" by a YAG laser beam to which a laser beam (Q-switch) is irradiated. As a result, because a poly-crystallized region which has been obtained through laser annealing is

also caused to be removed at the same time, isolation between the respective cells can be completed without being accompanied by some excessive process, thereby being capable of producing a desired photoelectric conversion device which is the feature of the present invention.

In the present invention, there is provided a flexible metal foil as a base material, and there is used on the foil a heat resistant flexible substrate sheet (hereinafter simply referred to as "substrate") having an insulation surface which is coated with a heat resistant organic resin film or an insulation film of 0.1 to 3  $\mu$  thickness.

The present invention is characterized in that in order that an area necessary for connection between a plurality of elements is set to 1/10 to 1/100 of the area in the conventional mask matching system, there is used a laser scribe system (hereinafter referred to as "LS") in a maskless process.

In the present invention, a technique in which a laser beam is irradiated onto a surface to be processed, and LS using heat of the laser beam or LCSC (laser chemical scribe) that uses the heat together with a chemical reaction of the atmospheric gas or liquid is called "laser scribe (LS)" as a general name.

The arrangement, size and configuration of the element in the device according to the present invention is determined according to the design specification. However, in order to simplify the contents of the present invention, the following detailed description will be made on the basis of a pattern in a case where a first electrode at a lower side (substrate side) of a first element is electrically connected in series to a second electrode (on a semiconductor, that is, at a side apart from the substrate) of a second element disposed right adjacent to the first element.

Then, a laser beam for LS, for example, a YAG laser of 1.06 $\mu$  or 0.53  $\mu$  in wavelength (focal length is 40 mm, laser beam diameter is 25  $\mu$ ) is irradiated to the above regulated position.



In addition, this is moved at an operation speed of 0.05 to 5 m/min, for example, 1 m/min, and an open groove dependent on the above process is formed.

According to the present invention, in the case where the substrate is made of a translucent glass, because the glass substrate absorbs ultraviolet lights even if the light annealing is intended to be made according to the present invention, poly-crystallization cannot be made on the semiconductor at the light absorption surface side which is large in the number of photon.

The present invention has been made to eliminate the above complicated process, and an object of the present invention is to provide a method of manufacturing an epochal photoelectric conversion device in which a semiconductor is formed on a non-translucent substrate, and an ultraviolet light annealing is conducted on its upper surface by irradiation of a light, which is capable of enhancing the yield from about 60% of the prior art to 87% without any increase in manufacturing process.

Hereinafter, the details of the present invention will be described with reference to the drawings.

Fig. 1 is a vertical sectional view showing a manufacturing process in accordance with the present invention.

In the drawing, a flexible substrate (6) of a metal foil which has been subjected to insulation surface processing, for example, a substrate (1) which is obtained by forming polyimide resin (7) at 0.1 to 3  $\mu$  thickness, in general about 1.5  $\mu$  in thickness on a stainless foil of 10 to 200  $\mu$  thickness, in general, 20 to 50  $\mu$  thickness, and which is 60 cm in length (right and left directions in the drawing) and 20 cm in width is used. In addition, a first conductive film (2) is formed over the entire top surface of the substrate. That is, a metal film (25) made of chromium or mainly containing chromium is formed in thickness of 0.1 to 0.5  $\mu$  by the sputtering method, in particular, the magnetron DC sputtering method. From the viewpoint of improving the characteristic, it is preferable to use a sublimation metal (with respect to a laser beam) where copper or silver of 1 to 50 weight% is added to chromium

which is a reflective metal optically high in reflectance because there is no residue at the time of LS. Further, because the above-mentioned Cu-Cr (alloy of chromium and copper), Cu-Ag (alloy of chromium and silver) is larger in reflected light in the wavelength region of 500 to 700 nm than a chromium conductive material by about 10%, it is effective particularly to a light enclosing device when using a reflected light from a back surface.

In addition, a translucent conductive film mainly containing tin oxide to which halogen elements such as fluorine are added, or ITO (tin oxide, indium) (15) (50 to 2000 Å, representatively 500 to 1500 Å) is formed on the metal (25) as a translucent conductive film by the sputtering or the spray method, thereby forming a first conductive film.

The first conductive film may be formed of only the metal (25), but in order to prevent metal from diffusing reversely into semiconductor in a post-process, it is very effective to employ a blocking layer made of tin oxide (13). Further, tin oxide and a P-type semiconductor layer on a top surface of the tin oxide, as well as ITO and an N-type semiconductor layer on a top surface of the ITO are excellent in ohm contact property, respectively. In addition, they are extremely effective in an improvement of the reflection effect when lengthening a substantial optical path length by reflection of a longer wavelength light of incident lights on a back-surface electrode (the first electrode).

Thereafter, an output of 0.3 to 3 W (focal length 40 mm) is added from the top side of the substrate by a YAG laser processing machine (made by Nippon Electric Co.), and while a spot diameter of 20 to 70  $\mu\phi$ , representatively, 40  $\mu\phi$  is controlled by a microcomputer, a laser beam is irradiated from the above, and a first open groove (13) for a scribe line is formed by its scanning. Then, a first electrode (37) is produced in each region between the elements (31) and (11).

The open groove (13) formed by LS is about 50  $\mu$  in width and 20 cm in length, and its depth is perfectly cut and separated in order to form the first electrode, respectively.

In this way, the width of the regions that form the first element (31) and the second element (11) is set at 5 to 40 mm, for example, 15 mm.

Thereafter, a non-single crystal semiconductor that generates a photoelectromotive force due to the irradiation of a light, that is, a non-single crystal semiconductor layer (3) to which hydrogen or halogen elements having P-N or P-I-N junction are added is formed in thickness of 0.3 to 1.0  $\mu$ , representatively 0.7  $\mu$  on its top surface through the plasma CVD method, the photo CVD method or the LPCVD method.

Its representative examples are a non-single crystal semiconductor having one P-I-N junction which is made of a P-type ( $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$   $0 < x < 1$ ) semiconductor (about 300 Å) (42) - I-type amorphous or semi-amorphous silicon semiconductor (about 0.7  $\mu$ ) (43) - semiconductor (44) having N-type micro-crystal (about 200 Å), or N-type micro-crystal silicon (about 300 Å) semiconductor - I-type semiconductor - P-type micro-crystallized Si semiconductor - P-type  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  (about 50 Å,  $x = 0.2$  to  $0.3$ ) semiconductor.

The above non-single crystal semiconductor (3) are formed uniformly in thickness over the entire surface.

In addition, as shown in Fig. 1(B), the second open groove (18) is formed over the leftwise side (the first element side) of the first open groove (13) by a second LS process.

In the drawing, distance between the centers of the first and second open grooves (13) and (14) is 50  $\mu$ .

Thus, the second open groove (18) allows the side surfaces (8) and (9) of the first electrode to be exposed.

In addition, according to the present invention, although only the surfaces of the translucent conductive film (15) and the metal film (5) of the first electrode (37) may be exposed, the laser beam of 0.1 to 1 W, for example, 0.8W is slightly strong in order to improve the manufacture yield, and all of the first electrode (37) in the depthwise is caused to be removed. As a result, even if the second electrode (38) is closely contact with the side surface (8) (only the side surfaces, or the side surfaces and edge portions of

the top surface) at a connector (30) in Fig. 1(C), because no insulation barrier is generally formed on an interface of an oxide-oxide contact (tin oxide-ITO contact), there is particularly no abnormality such as increase in contact resistance. Therefore, there is no problem in practice use.

In Fig. 1, on its top surface are formed the second conductive film (5) which is a surface and the connector (30) as shown in Fig. 1(C).

Furthermore, the outline of a light annealing device for emitting a light of 500 nm or less (generally, 200 to 450 nm) in wavelength and a method of emitting the light in accordance with the method of the present invention will be described with reference to Fig. 2.

A substrate (60) to be irradiated is shown in Fig. 1(B).

The structure before the translucent electrode is formed is used as a subject substrate in the light annealing device in Fig. 2.

As a light source, there is used a rod-shaped ultra-high pressure mercury lamp having an output of 500 W or more (light emission wavelength of 200 to 650 nm). In particular, in this example, an ultra-vacuum mercury lamp made by Toshiba (KHM 50, output 5 KW) is used. That is, a power supply (50) has a primary voltage of AC200V, 30A and a secondary voltage (52) of AC4200V, 1.1 to 1.6A. Further, in order to suppress heating of the mercury lamp, and in order to prevent the generation of heat annealing due to heating of the substrate, the outer side of the mercury lamp is supplied from a water cooler (519, (51')).

The mercury lamp (54) generates a short-wavelength light of 300 to 450 nm, and a light having a long wavelength of 500 nm or more is cut by a filter (59) to converges by a quartz lens (55).

The mercury lamp is in a rod shape of 20cm length, and a cylindrical lens is used as the lens. Further, a shutter (56) is disposed before the light is sufficiently converged or between the lens and the mercury lamp.

The linear ultraviolet light thus converged has a width of 100  $\mu$  to 2 nm, and a length of 18 cm. The energy density is about 5 KW/cm<sup>3</sup> (in the case where the width is 1 mm).

The irradiated light (57) is converged on a surface to be irradiated and focussed. Then, the light is moved on an X table (61) at a given speed.

In this way, the ultraviolet lights centering 300 to 450 nm is almost absorbed in the non-single crystal semiconductor in the depth of 1000 Å or less, with the result that a very thin region of this surface can be crystallized. In addition, because the annealing according to the method of the present invention is light annealing, there is no case where hydrogen or halogen elements which have been already contained therein are degassified. Further, because crystallization is promoted by light annealing, there are double advantages that optical  $E_g$  is not decreased, and that its light absorption coefficient can be reduced due to crystallinity.

However, inside of the I-layer which is an active region should be held in a state (34) where light absorption is large, that is, in an amorphous or low-crystallinity state, not in a state of so-called poly-crystallization. Conversely, a P- or N- type layer or an I-layer in the vicinity of that layer in addition thereto are selectively reduced in light absorption coefficient, and in addition, in order that the density of the re-combination center on the junction interface is reduced, it is important to make the layer poly-crystallization (33) on the junction interface continuously in view of crystal. This proves that it is important to perform selectively light-anneal of only a portion in the vicinity of the semiconductor surface by the short-wavelength light.

Thereafter, a plurality of second electrodes (39) and (38) are isolated and formed by cutting and separating the layer by the third LS to obtain a third open groove (20).

The second conductive film (4) is formed at a thickness of 300 to 1500 Å by using a translucent conductive oxide film (CTF) (45).

As the CTF, in this example, ITO (mixture mainly containing indium oxide and tin oxide) (45) which is in good ohm contact with the N-type semiconductor is formed. The CTF can be formed with indium oxide as a main component. As a result, there are provided the second electrodes (38)

and (39) which is in close contact with the semiconductor. As the CTF, a translucent conductive film formed of a non-oxide conductive film such as compound consisting of chromium and silicon may be used.

These are formed at a temperature of 250°C or less using the electron beam vapor deposition method, the sputtering method, and a CVD method including the photo CVD method and the photo plasma CVD method for the purpose of preventing the deterioration of a semiconductor layer.

In addition, along the depth of the third open groove, there are removed not only the second electrode but also the semiconductor layer (3) under the second electrode and the poly-crystallized layer (33) so that the first electrode is partially exposed. This prevents that a part of the second electrode remains disabling two elements to be separated electrically due to the fluctuation of the LS irradiation intensity (power density) when forming the open groove.

This laser beam scoops out and removes the semiconductor, in particular, non-single crystal semiconductor (31) that is in close contact with the lower surface of the second electrode, and also scoops out and removes the semiconductor layer (33) having the electric conductivity particularly high in poly-crystallization. The non-single crystal semiconductor in a region to which a laser beam has been irradiated electrically insulated simultaneously together with the LS, thus perfect the insulation between two electrodes (38) and (39).

For that reason, if the CTF of the first electrode at the lower side of the semiconductor mainly contains tin oxide superior in heat resistance to ITO, while the first electrode is left unremoved, the semiconductor which is liable to absorb the heat energy of the laser beam is selectively removed together with the second electrode material, thereby being capable of readily forming the third open groove.

In addition, in a semi-defective device (5 to 10 % of all) where leakage is  $10^{-5}$  to  $10^{-7}$  Å/cm in terms of a manufacture yield, that only the surface portion is lightly etched with hydrofluoric acid 1: nitric acid 3: acetic acid 5

being diluted with water 5 to 10 times to chemically remove silicon and a low-grade oxide in the open groove portion to the depth of 50 to 200 Å together with metal impurities such as indium is effective in reduction of leakage.

In this way, as shown in Fig. 1(C), a photoelectric conversion device in which a plurality of elements (31) and (11) are connected in series at a coupling portion (4) can be manufactured.

Fig. 1(D) shows that the present invention is completed as a photoelectric conversion device. That is, a silicon nitride film (21) is uniformly formed in thickness of 500 to 2000 Å as a passivation film through the plasma gas phase method or the photo plasma gas phase method, thereby further preventing the occurrence of the leak current between the respective elements due to absorption of moisture or the like.

Further, an externally lead terminal (23) is provided in a peripheral portion.

Thus, in the substrate (60 cm x 20 cm) as in this embodiment with respect to the irradiated light (10), the respective elements are provided in the form of fancy paper strips having 14.35 mm x 192 mm in width, and also they are in 40 stages within substantially 580 mm x 192 mm by the coupling portion 150 in width, the externally lead electrode portion 10 mm in width, and the peripheral portion 4 mm, thereby being capable of obtaining an effective area (192 mm x 14.35 mm, 40 stages, 1102 cm<sup>2</sup>, that is, 91.8%).

As a result, in the case where the segment has a conversion efficiency of 11.3% (1.05 cm<sup>2</sup>), the panel has 6.6% (although it is logically 9.1%), the effective conversion efficiency is lowered due to 40-stage series connection resistance (AM1 (100nW/cm<sup>2</sup>)), thereby being capable of providing the output power of 68.4 W.

Further, three or four panels of, for example, 40 cm x 40 cm or 60 cm x 20 cm are combined in series within a rigid frame of an aluminum sash or a flexible frame made of carbon black so as to be packaged, thereby being

capable of providing a large-power panel of 120 cm x 40 cm NEDO regulations.

Also, it is effective to increase a mechanical strength against a wind pressure, rains and so on by sticking the top surface of the photoelectric conversion device of the present invention to a back surface of a glass substrate (an opposite side of the irradiated surface) by see flex for the panel of the NEDO regulation.

Further, the present invention will be described in detail with embodiments stated below.

#### Embodiment 1

This embodiment will be described with reference to Fig. 1.

That is, there is used a substrate having 60 cm in length and 20 cm in width which is coated in thickness of  $1.5\ \mu$  on a surface of a stainless foil with a thickness of about  $50\ \mu$  using polyimide resin PIQ is used as a metal foil substrate (1) having an insulation coat.

Further, chromium to which copper 1.0 to 10 weight%, for example, 2.5 weight% is added is formed in thickness of 0.1 to  $0.2\ \text{\AA}$  on the substrate by the magnetron sputtering method, and  $\text{SnO}_2$  is formed in thickness of  $1050\ \text{\AA}$  on a top surface thereof by the sputtering method.

Thereafter, a first open groove is formed at a scanning speed of 0.3 to 3 m/min (3 m/min in average) by a YAG laser of  $50\ \mu$  in spot diameter and 0.5 W in output while being controlled by a microcomputer.

The element regions (31) and (11) are 15 mm in width.

Thereafter, a non-single crystal semiconductor having one P-I-N junction shown in Fig. 1 is manufactured by the known PCVD method, photo CVD method or photo plasma CVD method.

The total thickness is about  $0.7\ \mu$ .

Thereafter, the first open groove is sifted at the first element (31) side by  $50\ \mu$  while it is monitored through a TV set, and a second open groove (14) is manufactured by LS under the conditions of the spot diameter  $50\ \mu$ ,



the mean output 0.5 W, the room temperature, frequency 3 KHz and operation speed 60 cm/min.

Thereafter, using the device of Fig. 2, light annealing processing is conducted on the P-type semiconductor layer. As a result, the micro-crystallized P-type semiconductor layer and the region (33) of the I-type semiconductor layer (45) under the P-type semiconductor layer are structured as a poly-crystallization region. Further, the I-type semiconductor (34) under the region (33) can be remained as an amorphous or low micro-crystal silicon semiconductor containing hydrogen.

The crystal semiconductor (33) is the thickness of about 800 Å and can be made deeper or shallower by varying the continuous moving speed of the table or repeatedly irradiating light annealing.

The semiconductor thus obtained is immersed in 1/10 HF to remove the insulation oxide of the surface, and the whole semiconductor is structured such that there formed ITO of CTF in the mean thickness of 700 Å through the sputtering method to form the second conductive film (5) and the connector (30).

Further, similarly, the third open groove (20) is shifted at the first element (31) side by the depth of 50 μ from the second open groove (14) by LS to obtain Fig. 1(C).

In this situation, the bottom of the depth of the third open groove reaches the surface of the first electrode.

For that reason, the CTF and the semiconductor layer are completely removed.

The laser beam is 0.5W in mean output, and other conditions are the same as those in the second open groove manufacture.

Thus, the process shown in Fig. 1(C) is completed.

After the process of Fig. 1(C), the edge portion of the panel is scanned by the laser beam output 1 W in rectangle inside of the glass edge by 4 mm along all of the first electrode, the semiconductor, and the second electrode to prevent the electric short-circuiting of the frame of the panel.

Thereafter, the passivation film (21) is formed at a temperature of 250 °C with the silicon nitride film 1000 Å in thickness through the PCVD method or the photo plasma CVD method.

As a result, 40 stages of elements 15 mm in width can be manufactured in the panel of 20 cm x 60 cm.

The obtained effective efficiency of the panel is 6.7% and output 73.8 W by AM1 (100 mW/cm<sup>2</sup>).

The effective area is 1102 cm<sup>2</sup>, and 91.8% of the entire panel can be effectively used.

#### Embodiment 2

A substrate having 20 cm x 60 cm in size where the stainless foil 30 μm in thickness is subjected to PIQ coat processing is used. Further, a plurality of photoelectric conversion devices for a desk-top electronic calculator 5cm x 1cm in each size are manufactured on the same substrate. In this example, the element configuration is of 5 continuous arrays 9 mm x 9 mm.

The first electrode is made of reflectional metal alloy consisting of chromium and silver (silver 1 to 10 weight%, for example, 2.5 weight%). ITO is formed by the same sputtering method, and lower second electrode is formed by LS. In addition, on its top surface is provided a non-single crystal semiconductor having an N-I-P junction, and also the back surface is irradiated with a light by a mercury lamp to poly-crystallize a portion in the vicinity of the surface in the depth of 1000 Å or less. Further, the second electrode is manufactured on the P-type semiconductor using tin oxide (1050 Å). Others are the same as those in the first embodiment.

A coupling portion is 100 μ, and an external electrode is provided with the left edge and the right edge of Figs. 1(A) and 1(B) as an external lead electrode structure.

As a result, 250 desk-top electronic calculator devices can be manufactured at one time.

Devices having the effective conversion efficiency of 3.8% or more are examined as a good product by a fluorescent lamp 500 lx.

As a result, the final manufacture yield of 76% can be obtained.

This is very effective if considering that only 40 to 50% is obtained in the conventional method, and the required area of the coupling portion is large.

Others are the same as those in the first embodiment.

Further, in the case where the sheet is cut, automatic cutting is available by LS using an intense pulse light 10 to 15W.

In this embodiment, if a light-transmission protection organic resin (22), for example, 2P (resin hardened by irradiation of ultraviolet lights) is superimposed on the upper light-irradiated side, the photoelectric conversion device can be interposed between the metal layer and the organic resin, thereby being capable of manufacturing the flexible and inexpensive devices with mass production.

In the present invention, the ultraviolet lights are irradiated by using a mercury lamp. However, it is effective that light having wavelength 100 to 500 nm is obtained by use of an excimer laser, a nitrogen laser, an argon laser, or the like.

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a vertical sectional view showing a process of manufacturing a photoelectric conversion device in accordance with the present invention.

Fig. 2 shows the outline of a device for conducting light annealing in accordance with the present invention.

Applicant

Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Representative, Shunpei Yamazaki